Zur

Scheidung der Schwermetalle

der

Schwefelammoniumgruppe.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

bei der hohen philosophischen Facultät der kgl. Ludwig-Maximilians-Universität München

eingereicht von

Clemens Zimmermann

aus München.

Giefsen,

Druck von Wilhelm Keller.

1879.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/lA41554610_0080

Wenn man die einzelnen Gruppen in der anorganisch-chemischen Analyse bezüglich der in ihnen vorhandenen Trennungsmethoden näher in's Auge fafst, so findet man einerseits, dafs in keiner derselben eine solche Fülle von Scheidungsmethoden existirt, als in der vierten, sogenannten Schwefelammoniumgruppe, welche die Schwermetalle Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Zink und Uran umfafst, andererseits findet man aber auch, dafs die meisten dieser Methoden unsichere Resultate liefern oder langwierige Manipulationen bedingen, unter die ich vor Allem wiederholte Fällung u. s. w. rechne.

Der Grund dieser Erscheinung liegt wohl hauptsächlich in dem zu unsteten chemischen Charakter und der grofsen Aehnlichkeit der in die vierte Gruppe gehörenden Metalle und ihrer Verbindungen. Daraus erklärt es sich auch, dafs man seine Zuflucht zu sonst in der Analyse weniger gebräuchlichen Scheidungsmitteln nahm, wie diefs die zahlreichen organischen Verbindungen sind, denen wir in dieser Gruppe begegnen : es

gehört hierher vor Allem die Scheidung des Zinks, das man aus ameisensaurer, essigsaurer, citronensaurer, cyankalischer u. s. w. Lösung als Schwefelmetall fällte. Auch die Methode, die in Folgendem dargelegt werden soll, beruht auf der Anwendung einer organischen Substanz : des Schwefelcyanammoniums. Es ist diefs eine Verbindung, die bisher in der chemischen Analyse noch sehr wenig Eingang gefunden hat ; in der Gewichtsanalyse ist mir nur seine Verwendung im Verfahren von Bivot*) bekannt, der Kupfer bei Gegenwart einer reducirenden Säure, wie schweflige oder unterphosphorige Säure, durch Rhodanammonium als weifses Kupferrhodanür CuCNS fällt, den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag mit Schwefelblumen mengt, nach dem Rose'schen Verfahren im Wasserstoffstrom glüht, oder das gefällte Kupferrhodanür bei 100° C. trocknet und wägt ; in der Mafsanalyse fand das Schwefelcyanammonium ausgezeichnete Verwendung in den Volhard'schen Titrirmethoden **) des Silbers, der Halogene u. s. w. Von den Schwefelcyanmetallen sind nur das Kupferrhodanür, Quecksilberrhodanid, Rhodansilber und Goldrhodanid unlöslich in Wasser, während die Schwefelcyanverbindungen der Metalle der Schwefelammoniumgruppe sämmtlich darin löslich sind : Schwefelcyanzink bildet wasserfreie, farblose Krystalle ; Uranrhodanür eine dunkelgrüne krystallinische Masse ; Uranrhodanid leicht in Wasser lösliche Krystalle ; Rhodannickel erhält man durch Sättigen der Rhodanwasserstoffsäure mit frisch gefälltem Nickelhydroxydul ; die grüne Lösung krystallisirt nicht, trocknet aber zu einem gelben krystallinischen Pulver ein, das sich in Ammoniak mit blauer Farbe löst ; daraus setzen sich blaue Krystalle ab. Rhodankobalt, das man durch Lösen von frisch gefälltem Kobalthydroxydul in Rhodanwasserstoffsäure

*) Compt. rend. **38**, 868 ; Zeitschrift für praktische Chemie **62**, 252.
) Liebig's Annalen Chem. **190.

erhält, bildet eine rothbraune Flüssigkeit, die beim Abdampfen blau wird und eine krystallinische gelblich-braune Masse abscheidet, die sich mit Ammoniak verbindet; Claus hat es in schönen dunkel-violetten Prismen erhalten; Rhodanmangan bildet ein in Wasser leicht lösliches Salz, Eisenrhodanür $(CNS)_2Fe + 3H_2O$ grofse grüne, klinorhombische Prismen, die sich an der Luft rasch verändern, Eisenrhodanid $(CNS)_6Fe_2 + 3H_2O$ endlich eine braunrothe, fast schwarze krystallinische Masse, die zerfliefslich und in Wasser und Alkohol leicht löslich ist; Claus hat es auch in kleinen würfelförmigen, dunkel schwarzrothen, schwach messinggrün glänzenden Krystallen erhalten.

Letztere Verbindung ist die am meisten charakteristische aller Rhodanmetalle; da wir in nachstehenden Methoden vielfach der Bildung dieses Eisenrhodanids begegnen werden, so erwähne ich gleich hier, dafs man bei Prüfung auf Spuren von Eisenoxydverbindungen viel Rhodanammonium zusetzen mufs, um die blafsrothe Farbe hervorzurufen, andererseits bei Prüfung auf Spuren von Rhodanverbindungen viel Eisenoxydsalz zu demselben Zwecke nöthig hat.

I. *Scheidung des Zinks von den übrigen Metallen der Schwefelammoniumgruppe durch Rhodanammonium.*

Versetzt man eine Zinkoxydsalzlösung mit secundärem Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction der Flüssigkeit und fügt dann Rhodanammoniumlösung zu, so löst sich der vorher entstandene Niederschlag von basischem Zinkcarbonat wieder völlig auf; das gleiche Verhalten zeigen Nickel- und Kobaltoxydulsalze; Mangano-, Ferro- und Ferrisalze werden dagegen, mit Natriumcarbonat zur Fällung gebracht, durch zugefügtes Rhodanammonium nicht mehr gelöst. Uranisalze lösen

sich schon im geringsten Ueberschufs von Natriumcarbonat und werden durch Schwefelcyanammonium nicht weiter alterirt.

Behandelt man auf solche Weise erhaltene Lösungen resp. Niederschläge mit Schwefelwasserstoffgas, so erhält man die Schwefelverbindungen obiger Metalle als Niederschläge, nur Uranisalze werden nicht gefällt, sondern die Lösungen derselben lediglich dunkler gefärbt. Das Rhodanammonium spielt also bei allen diesen Reactionen nur die Rolle eines Ammoniumsalzes.

Anders gestaltet sich der Vorgang, sobald man die ursprünglichen Metallsalzlösungen mit Natriumcarbonat nur möglichst neutralisirt, bis eben ein geringer Niederschlag entsteht und dann, nach Zusatz von Schwefelcyanammoniumlösung, Schwefelwasserstoffgas einleitet. Es wird in diesem Falle lediglich das Zink als Schwefelzink gefällt, während die übrigen Metalle der Schwefelammoniumgruppe in Lösung bleiben, indem die gebildete Rhodanwasserstoffsäure, eine Säure, die stärker als Essigsäure ist, die Bildung ihrer Schwefelverbindungen verhindert; auf diesem Verhalten der Zinkoxydsalze nun beruht meine neue Methode der Scheidung des Zinks von Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und Uran. Fast sämmtliche bisherige Trennungsmethoden des Zinks von anderen Metallen der Schwefelammoniumgruppe verlangen seine Fällung als Schwefelmetall; es wurden hierbei, wie schon früher erwähnt, hauptsächlich organische Verbindungen in Anwendung gebracht. So fällte man vor Allem das Zink aus essigsaurer Lösung mittelst Schwefelwasserstoff, wodurch man es von Nickel, Kobalt und Mangan scheidet. Diese Methode, von Smith und Brunner*) angegeben, liefert gute Resultate, sehr häufig aber mengen sich geringe Quantitäten Schwefelnickel oder Schwefelkobalt dem Zinksulfid bei. Von Nickel läfst sich

*) Dingler's polytechnisches Journal **150**, 369.

ferner das Zink nach der Wöhler'schen Methode *) in cyankalischer Lösung trennen, indem in dieser Lösung lediglich das Zink durch Einfach-Schwefelkalium gefällt wird, während Nickel nicht dadurch alterirt wird; das gefällte Schwefelzink ist aber in Folge seiner schleimigen Beschaffenheit schwer zu filtriren. Es gab ferner Delffs **) eine Methode an, aus ameisensaurer Lösung das Zink durch Schwefelwasserstoff zu fällen und es dadurch von Nickel u. s. w. zu trennen. Die neueste Methode von Beilstein ***) endlich läfst das Zink aus citronensaurer Lösung als Sulfid fällen; sie bewährt sich sehr gut und kann zur Trennung des Zinks von allen übrigen Metallen der Schwefelammoniumgruppe benutzt werden; aber die Citronensäure verursacht bei der nachherigen Scheidung der in Lösung gebliebenen Metalle einige Unannehmlichkeiten.

Das Verfahren bei meiner Methode ist nun folgendes:

Man setzt zu der zu behandelnden Flüssigkeit, die aufser Zinkoxydsalz eine beliebige Anzahl der übrigen Metalle der vierten Gruppe, Eisen und Uran aber in der Form von Oxydverbindungen enthält, falls sie sauer reagirt, vorsichtig secundäres Natriumcarbonat zu, bis eben eine geringe Trübung eintritt, die Flüssigkeit also möglichst neutral gemacht ist; es ist *Hauptbedingung für das Gelingen* dieser Methode, dafs die Flüssigkeit *weder alkalisch noch sauer* reagire †). Man fügt sodann einen Ueberschufs einer nicht zu verdünnten Rhodanammoniumlösung hinzu, spült die Wände des Gefäfses (man bedient sich am besten eines Erlenmeyer'schen Kolbens)

---

*) Liebig's Annalen **89**, 376.

**) Zeitschrift für pharm. Chemie 1860, 4.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 1715, 1848.

†) Ist Eisenoxydsalz vorhanden, so giebt die blutrothe Farbe des Eisenrhodanids leicht die Möglichkeit an die Hand, ein Alkalischwerden der Flüssigkeit zu vermeiden, indem durch überschüssiges Alkali die charakteristische rothe Farbe verschwindet.

sorgfältig mit Wasser ab, erwärmt auf circa 60 bis 70° C. und leitet dann einen sehr mäfsigen Strom von Schwefelwasserstoffgas zu wiederholten Malen nicht zu lange ein, bis der Geruch nach diesem Gase bei einigem Stehen der Flüssigkeit an der Luft nicht mehr verschwindet. Während des Einleitens bemerkt man zuerst nur das Auftreten einer milchig-weifsen Trübung der Flüssigkeit, erst nach längerer Zeit scheidet sich in immer dichter werdenden Wolken Schwefelzink ab. Man läfst nun das Gefäfs in mäfsiger Wärme stehen, bis sich alles Schwefelzink zu Boden gesetzt hat und die überstehende Flüssigkeit ganz klar geworden ist, was nach ungefähr sechs Stunden eintritt. Man filtrirt sodann, wäscht das weifse Schwefelzink mit schwefelwasserstoff- und rhodanammoniumhaltigem Wasser und trocknet es. Aus der rhodanwasserstoffsauren Lösung wird durch Schwefelwasserstoff *sämmtliches Zink* und zwar *frei von den übrigen anwesenden Schwermetallen der Schwefelammoniumgruppe* als Zinksulfid abgeschieden; dieses ist von weifser Farbe, feinpulverig und filtrirt sich gut. Nach dem Trocknen kann man entweder nach Rose *) verfahren und es im Wasserstoffstrom glühen, oder aber eine Methode anwenden, welche mir von Herrn Prof. Dr. Volhard privatim mitgetheilt wurde. Dieselbe giebt sehr scharfe Zahlen und beruht auf der Umsetzung von Zinkchlorid in nicht flüchtiges Zinkoxyd, wenn man es mit geschlämmtem Quecksilberoxyd glüht. Man löst also das oben erhaltene Zinksulfid in Chlorwasserstoffsäure, dampft in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne ab, setzt reines, *alkalifreies*, geschlämmtes Quecksilberoxyd im Ueberschufs zu, dampft wieder zur Trockne ein und glüht; das Zinkoxyd bleibt so völlig rein und ohne Verlust zurück und wird nach dem Erkalten gewogen.

---

*) Poggendorf's Annalen **110**, 128.

In dem Filtrat vom Schwefelzink werden zunächst die Rhodanverbindungen mittelst Salpetersäure zerstört, wobei auch etwa vorhandenes Eisen- und Uranoxydulsalz in Oxydverbindungen übergeführt werden. Man nimmt diese Operation am besten in einem langhalsigen, geräumigen Kolben in der Weise vor, dafs man unter Erwärmung auf dem Wasserbade zunächst *wenig* Salpetersäure zufügt; nach einiger Zeit tritt die Reaction ein und die vorher rothgefärbte Flüssigkeit wird farblos; man setzt sodann von Neuem Salpetersäure, aber stets nur in kleinen Portionen zu, bis keine Rothfärbung und nachfolgende Entfärbung der Lösung mehr eintritt; auf diese Weise gelingt die Zerstörung der Schwefelcyanverbindung ganz gefahrlos und fast stets ohne Abscheidung gelben Perschwefelcyans, während bei zu raschem und zu grofsem Zusatze von Salpetersäure, durch die plötzlich und energisch eintretende Reaction, die Flüssigkeit nicht selten aus dem Gefäfse geschleudert wird. Sollte sich gelbes Perschwefelcyan bei dieser Behandlungsweise dennoch abscheiden, so filtrire man dasselbe ab, was sich mit Leichtigkeit und rasch thun läfst. Die in der so behandelten Flüssigkeit vorhandenen Schwermetalle werden nach den hierfür bestehenden Methoden getrennt; für die Trennung des Eisens vom Uran und des Eisens von Kobalt und Nickel folgen unten neue Methoden, gleichfalls auf ihr Verhalten gegen Rhodanwasserstoff gegründet.

Quantitative Belege.

Bei den nachstehenden quantitativen Analysen wurden Lösungen von bestimmtem Gehalte an Zinksulfat, Uraninitrat, Nickel- und Kobaltsulfat, Manganochlorid, Eisenammoniakalaun und Ferrichlorid angewendet und zu den einzelnen Analysen in den dort angegebenen Verhältnissen gemischt.

Die Zinksulfatlösung enthielt in 1 CC. 0,0056 Grm. Zinkoxyd.

Die Urannitratlösung enthielt in 1 CC. 0,0038 Grm. Uranoxyd.
„ Nickelsulfatlösung „ „ 1 „ 0,00607 „ Nickeloxydul.
„ Kobaltsulfatlösung „ „ 1 „ 0,00585 „ Kobaltoxydul.
Die Manganochloridlösung enthielt in 1 CC. 0,0045 Grm. Manganoxydul.
Die Eisenammoniakalaunlösung enthielt in 1 CC. 0,00348 Grm. Eisenoxyd.
Die Ferrichloridlösung enthielt in 1 CC. 0,0158 Grm. Eisenoxyd.

1) *Bestimmung des Zinkoxydgehaltes der Zinksulfatlösung nach der neuen Methode :*

Angewendet 20 CC. Lösung.

	Berechnet	Gefunden
ZnO	0,1120	0,1118.

2) *Trennung von Zink und Kobalt :*

Angewendet a) je 5 CC. der Lösungen.

	Berechnet	Gefunden
ZnO	0,0280	0,0282
CoO	0,0292	0,0290.

Angewendet b) je 10 CC. der Lösungen.

	Berechnet	Gefunden
ZnO	0,0560	0,0557
CoO	0,0585	0,0580.

Angewendet c) je 20 CC. der Lösungen.

	Berechnet	Gefunden
ZnO	0,1120	0,1115
CoO	0,1170	0,1160.

Angewendet d) 5 CC. Zink- und 20 CC. Kobaltsalzlösung.

	Berechnet	Gefunden
ZnO	0,0280	0,0276
CoO	0,1170	0,1169.

3) *Trennung von Zink und Nickel :*

Angewendet a) je 20 CC. der Lösungen.

	Berechnet	Gefunden
ZnO	0,1120	0,1114
NiO	0,1214	0,1210.

Angewendet b) je 5 CC. der Lösungen.

	Berechnet	Gefunden
ZnO	0,0280	0,0273
NiO	—	—

4) *Trennung von Zink und Uran* :

Angewendet a) je 20 CC. der Lösungen.

	Berechnet	Gefunden
ZnO	0,1120	0,1110
U_2O_3	0,0760	0,0755.

Angewendet b) 5 CC. Zink- und 20 CC. Uranlösung.

	Berechnet	Gefunden
ZnO	0,0280	0,0282
U_2O_3	0,0760	0,0752.

5) *Trennung von Zink und Eisen* :

Angewendet a) je 20 CC. der Lösungen (Eisenchloridlösung).

	Berechnet	Gefunden
ZnO	0,1120	0,1111
Fe_2O_3	0,3160	0,3150.

Angewendet b) je 20 CC. der Lösungen (Eisenammoniakalaunlösung).

	Berechnet	Gefunden
ZnO	0,1120	0,1122
Fe_2O_3	—	—

Angewendet c) je 5 CC. der Lösungen (Eisenammoniakalaunlösung).

	Berechnet	Gefunden
ZnO	0,0280	0,0272
Fe_2O_3	0,0174	0,0168.

Angewendet d) 5 CC. Zink- und 20 CC. Ferrichloridlösung.

	Berechnet	Gefunden
ZnO	0,0280	0,0275
Fe_2O_3	—	—

6) *Trennung von Zink und Mangan* :

Angewendet a) je 20 CC. der Lösungen.

	Berechnet	Gefunden
ZnO	0,1120	0,1110
MnO	0,0900	0,0892.

Angewendet b) 5 CC. Zink- und 20 CC. Manganlösung.

	Berechnet	Gefunden
ZnO	0,0280	0,0274
MnO	0,0900	0,0893.

7) *Trennung des Zinks von Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan und Uran* :

Angewendet je 10 CC. obiger Lösungen.

	Berechnet	Gefunden
ZnO	0,0560	0,0552.

II. *Scheidung des Eisens von Nickel und Kobalt.*

Die bisherigen Trennungsmethoden des Eisens von Kobalt und Nickel sind gröfstentheils wenig zuverlässig oder umständlich. So werden bei der Fällung des Eisenoxyds durch Baryumcarbonat stets Spuren von Kobalt und Nickel mit niedergeschlagen; auch der Umstand, dafs sich die Sulfate weniger gut behandeln lassen als die Chloride, stört dabei. Ferner benutzte man zur Trennung das Verhalten des Eisenoxyds gegen bernsteinsaure Alkalien, die mit Nickel- und Kobaltoxydulsalzen lösliche Verbindungen eingehen, Eisenoxydsalzlösungen dagegen fällen; dabei wird aber meist auch etwas Kobalt mitgerissen. Eine dritte Methode gründet sich auf das verschiedene Verhalten der Sulfüre gegen sehr verdünnte Salzsäure, worin sich Eisensulfür mit Leichtigkeit auflöst, während Kobalt- und Nickelsulfür davon kaum angegriffen werden; man setzt zu den durch Schwefelammonium niedergeschlagenen Metallsulfiden sehr verdünnte kalte Chlorwasserstoffsäure und leitet unter wiederholtem Umrühren der Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas ein; es geht hierbei aber stets mit dem Eisen auch etwas der beiden anderen Metalle, besonders von Nickel, in Lösung, und zwar oft in nicht unbedeutender Menge, weshalb man das Verfahren wiederholen mufs; aufserdem bleibt auch oft etwas Eisensulfür bei Kobalt- und Nickelsulfür zurück. — Gute Resultate erhält man jedoch auch nur bei wiederholter Fällung, wenn man das Eisen als Hydroxyd beim Kochen der essigsauren Lösung, oder durch Ammoniak bei Gegenwart von Chlorammonium abscheidet. In neuester Zeit hat endlich Alexander Classen *) eine Methode angegeben, die darauf beruht, dafs eine Eisenoxydsalzlösung, mit neutralem Kaliumoxalat und überschüssiger Essigsäure versetzt, selbst nach tagelangem Stehen klar bleibt, während Kobalt-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 1316.

und Nickeloxydulsalze als Oxalate gefällt werden, wobei nur zu bemerken ist, dafs die Lösung concentrirt sein mufs. Der erhaltene Niederschlag wird filtrirt und mit Essigsäure gewaschen; da jedoch leicht etwas Eisenoxyd mit niedergerissen wird, besonders wenn die zu behandelnde Flüssigkeit viel Eisen enthält, so ist eine Wiederholung des Verfahrens dringend nöthig.

Alle angeführten Methoden sind demnach wenig befriedigend, besonders was Einfachheit und Raschheit der Ausführung betrifft. Das Verhalten von Eisenoxyd-, Kobalt- und Nickeloxydulsalzen gegen Rhodanammonium, wie es oben geschildert wurde, gestattet dagegen eine vollständige und rasche Trennung dieser Metalle von einander.

Man versetzt die Lösung, die Eisenoxydsalz und Nickel- oder Kobaltoxydulsalz oder beide zugleich enthält, mit Rhodanammoniumlösung im Ueberschufs, wobei die blutrothe Farbe des Eisenrhodanids auftritt; sodann wird in die so behandelte Flüssigkeit tropfenweise eine Lösung von secundärem Natriumcarbonat gebracht, bis eben die rothe Farbe des Eisenrhodanids verschwunden ist. Es wird hierdurch alles Eisen als Ferrihydroxyd gefällt, ohne dafs Nickel und Kobalt mitfielen oder etwas Eisen mit Nickel und Kobalt in Lösung bliebe; nach dem Auswaschen konnte in dem Niederschlag nicht die geringste Spur von Nickel oder Kobalt nachgewiesen werden. — Man läfst das gefällte Ferrihydroxyd sich völlig absetzen, was nach kurzer Zeit geschieht, filtrirt es dann, wäscht mit siedend heifsem Wasser, dem etwas Rhodanammoniumlösung zugesetzt ist, tüchtig aus, trocknet, glüht und wägt. Es wurde auf etwaigen Alkaligehalt des gefällten Ferrihydroxyds Rücksicht genommen; dasselbe erwies sich aber völlig alkalifrei, was auch die quantitativen Analysen bestätigten. Mit dem Filtrate verfährt man ebenso, wie es bei dem Filtrate vom Schwefelzink angegeben wurde (Seite 7) und beobachtet die

dort mitgetheilten Vorsichtsmafsregeln; die Trennung von Kobalt und Nickel führte ich nach der Liebig'schen Methode durch Fällen des Nickels mittelst Quecksilberoxyd aus und erzielte damit die befriedigendsten Resultate.

Quantitative Belege.

Ich wendete hierbei Kobalt-, Nickelsulfat- und Eisenammoniakalaunlösungen von bestimmtem Gehalte an:

Die Kobaltsulfatlösung enthielt in 1 CC. 0,00585 Grm. CoO.

„ Nickelsulfatlösung „ „ 1 „ 0,00607 „ NiO.

„ Eisenammoniakalaunlösung enthielt in 1 CC. 0,00348 Grm. Fe_2O_3.

1) *Trennung des Eisens von Kobalt:*

Angewendet a) je 20 CC. der Lösungen.

	Berechnet	Gefunden
Fe_2O_3	0,0696	0,0690
CoO	0,1170	0,1161.

Angewendet b) je 20 CC. der Lösungen.

	Berechnet	Gefunden
Fe_2O_3	0,0696	0,0690
CoO	0,1170	0,1167.

Angewendet c) 40 CC. Eisen- und 5 CC. Kobaltsalzlösung.

	Berechnet	Gefunden
Fe_2O_3	0,1392	0,1384
CoO	0,0293	—

Angewendet d) 5 CC. Eisen- und 40 CC. Kobaltsalzlösung.

	Berechnet	Gefunden
Fe_2O_3	0,0174	0,0170
CoO	0,2340	0,2335.

2) *Trennung des Eisens von Nickel:*

Angewendet a) je 20 CC. der Lösungen.

	Berechnet	Gefunden
Fe_2O_3	0,0696	0,0688
NiO	0,1214	0,1211.

Angewendet b) je 5 CC. Eisen- und 20 CC. Nickelsalzlösung.

	Berechnet	Gefunden
Fe_2O_3	0,0174	0,0171
NiO	—	—

3) *Trennung des Eisens von Kobalt und Nickel* :
Angewendet je 20 CC. obiger Lösungen.

	Berechnet	Gefunden
Fe_2O_3	0,0696	0,0689
NiO	0,1214	0,1200
CoO	0,1170	0,1151.

III. *Scheidung des Eisens vom Uran.*

Die Trennung des Eisenoxyds vom Uranoxyd geschah bisher gewöhnlich durch Ammoniumcarbonat *), worin sich letzteres auflöst, während ersteres gefällt wird. Nimmt man aber einen zu grofsen Ueberschufs des Ammoniumsalzes, so bleiben auch oft gar nicht unbedeutende Mengen Eisenoxyd in Lösung, die sich bei längerem Stehen der Flüssigkeit als ockergelber Niederschlag ausscheiden. Eine andere Trennungsmethode behandelt die Oxyde im Wasserstoffstrom, wobei das Uranoxyd zu Uranoxydul, das Eisenoxyd zu Metall reducirt wird; man scheidet diese durch verdünnte Salzsäure, worin ersteres nach starkem Glühen unlöslich ist, während sich das metallische Eisen löst (Rose). Rheineck **) gab ferner noch eine Methode an, derzufolge man die Acetate beider Metalle längere Zeit auf dem Wasserbade digeriren läfst; dabei zersetzt sich das Ferrisalz, während Uranacetat unzersetzt bleibt; etwas mit dem Eisenoxyd niedergeschlagenes Uranoxydsalz kann durch siedendes Wasser ausgezogen werden.

Das sind die Methoden, welche bisher speciell zur Trennung von Eisen- und Uranoxyd angewendet wurden.

Die neue Methode beruht auf der vollständigen Fällbarkeit des Eisenoxyds durch secundäres Natriumcarbonat in einer Lösung, die überschüssiges Rhodanammonium enthält, während

*) Pisani, Compt. rend. **52**, 106.

) Rheineck, Chem. News **24, 233; Zeitschrift für Chemie u. s. w. für 1871, 474.

Uranoxyd dabei gänzlich in Lösung bleibt. Man bringt die zu behandelnde Flüssigkeit, nachdem man etwa vorhandene Eisen- oder Uranoxydulverbindungen in Oxydsalze übergeführt hat, in's Kochen, versetzt sie mit überschüssiger Schwefelcyanammoniumlösung und fügt dann nach und nach wässeriges kohlensaures Natrium zu, bis eben die blutrothe Farbe des Eisenrhodanids verschwunden ist. Das gefällte Ferrihydroxyd setzt sich rasch flockig ab; es wird dann filtrirt und mit siedend heifsem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Reaction auf Rhodanammonium mehr giebt; nach dem Trocknen wird es geglüht und gewogen. Das Filtrat von obigem Ferrihydroxyd bleibt völlig klar, auch nach 72 stündigem Stehen hatte sich nicht die geringste Spur Eisenhydroxyd abgesetzt, noch gab die Flüssigkeit, mit Schwefelammonium behandelt, eine Reaction auf Eisen. Andererseits waren im Niederschlage nicht die kleinsten Mengen mitgerissenen Uranoxyds vorhanden; die Scheidung beider Metalloxyde ist also auf diese Weise eine vollständige und bedingt nicht eine doppelte Fällung.

Das Filtrat, welches Uranoxyd gelöst enthält, wird zunächst mit Salpetersäure behandelt, um die Rhodanverbindung zu zerstören (vgl. S. 7), alsdann mit Ammoniak neutralisirt und zur Fällung des Uranoxyds mit Schwefelammonium *) versetzt; der entstandene Niederschlag von Uranoxysulfuret wird gekocht **), wodurch er in Schwefel und Uranoxydul zerfällt, dann filtrirt, getrocknet und geglüht. Schliefslich wird das Uran entweder als Uranoxyduloxyd gewogen, oder im Wasserstoffstrom in möglichst starker Hitze in Uranoxydul übergeführt, wobei auch während des Erkaltens noch ein starker Strom dieses Gases einzuleiten ist. — Die Methode, das Uran

*) H. Rose, Zeitschrift für analytische Chemie **1**, 411.

) Remelé, Zeitschrift für analytische Chemie **4, 385.

mittelst Ammoniak allein zu fällen (als Uranoxydammoniak), wurde deshalb umgangen, weil der entstehende Niederschlag stets alkalihaltig wird und die Entfernung der fixen Alkalien umständliche Arbeit erfordert. — Die eben beschriebene Methode der Scheidung des Eisens vom Uran zeichnet sich vor den bisher gebräuchlichen durch Schnelligkeit der Ausführung und Vollständigkeit der Trennung aus.

Quantitative Belege.

Die Eisenchloridlösung, die bei diesen Analysen angewendet wurde, enthielt in 1 CC. 0,0158 Eisenoxyd, die Uraninitratlösung in 1 CC. 0,0038 Uranoxyd.

Angewendet a) je 5 CC. der Lösungen.

	Berechnet	Gefunden
Fe_2O_3	0,0790	0,0782
U_2O_3	0,0190	0,0182.

Angewendet b) je 10 CC. der Lösungen.

	Berechnet	Gefunden
Fe_2O_3	0,1580	0,1572
U_2O_3	0,0380	0,0370.

Angewendet c) je 20 CC. der Lösungen.

	Berechnet	Gefunden
Fe_2O_3	0,3160	0,3151
U_2O_3	—	—

Angewendet d) 5 CC. Eisen- und 40 CC. Uranlösung.

	Berechnet	Gefunden
Fe_2O_3	0,0790	0,0783
U_2O_3	0,1520	0,1509.

e) Es wurden angewendet 0,2545 Grm. Eisenammoniakalaun und 40 CC. obiger Uranlösung.

	Berechnet	Gefunden
Fe_2O_3	0,0422	0,0414
U_2O_3	0,1520	0,1522.

Zur Fällung des Uranoxyds mittelst Ammoniak.

Hat man in der Flüssigkeit, aus der das Uranoxyd abgeschieden werden soll, keine fixen Alkalien, so fällt man am besten das Uranoxyd mittelst Ammoniak; bei einigen Versuchen beobachtete ich hierbei, dafs der Grad der Verdünnung der zu fällenden Flüssigkeit grofsen Einflufs auf die Fällbarkeit desselben übe; bei sehr grofser Verdünnung erhielt ich nämlich durch Ammoniak gar keine Fällung mehr. Um nun die

Grenzen der zulässigen Verdünnung zu bestimmen, wurde eine Uraninitratlösung hergestellt, die in 1 CC. 0,0544 Grm. Salz oder 0,031086 Uranoxyd enthielt. Mit dieser Lösung wurden folgende Versuche angestellt :

I. Angewendet 5 CC. der Lösung; diese wurden auf 100 CC. verdünnt; 1 CC. enthielt also 0,00155 U_2O_3; das Uranoxyd wurde leicht und vollständig durch Ammoniak gefällt.

II. Angewendet 5 CC. verdünnt auf 200 CC.; 1 CC. = 0,0007 U_2O_3; es trat durch Ammoniak keine Fällung, sondern nur sehr starke Gelbfärbung ein.

Ich liefs die Lösung drei Tage stehen, um zu beobachten, ob die Länge der Einwirkungszeit Einflufs habe, aber nicht der geringste Niederschlag entstand. Ich versuchte nun, ob nicht Zusatz von Ammoniaksalzen die Fällung zu befördern oder gar erst hervorzurufen vermöge; und in der That, sobald in sehr verdünnte, durch reines Ammoniak nicht mehr fällbare Uranoxydsalzlösungen Chlorammonium gebracht wurde, bildete sich der Niederschlag und setzte sich nach kurzer Zeit flockig zu Boden; die abfiltrirte Flüssigkeit war frei von Uran. Ich brachte auf solche Weise in obiger Lösung II, nachdem dieselbe drei Tage gestanden hatte, durch Zusatz von Salmiak das Uranoxyd zur Fällung; selbst wenn die Lösung auf 400 CC. verdünnt wurde, der Cubikcentimeter also 0,00038 Grm. Uranoxyd enthielt, gelang diefs. Ich konnte eine solche Verdünnung der Lösung anwenden, dafs 1 CC. nur 0,00008 Uranoxyd enthielt, und erzielte noch vollständige Fällung durch Ammoniak bei Gegenwart von Salmiak; diefs war aber die äufserste Grenze der anwendbaren Verdünnung.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dafs Salmiak wesentlich die Fällung des Uranoxyds durch Ammoniak befördert, bei grofser Verdünnung der zu behandelnden Lösung sogar erst hervorruft. Es empfiehlt sich deshalb, von Anfang an der Uranoxydsalzlösung Salmiak zuzusetzen, wodurch dann zeitraubendes Eindampfen und Concentriren der Flüssigkeit meist unnöthig wird.